

山形大学紀要(工学)第17巻 第2号 昭和58年1月
Bull. of Yamagata Univ., Eng., Vol. 17, No. 2, Jan. 1983

微量元素の光吸収分析法の開発と環境標準試料への応用

松尾 力・阿部 重喜

志田 惇一・船田 俊祐

工学部 応用化学科

(昭和57年4月23日受理)

1. 緒言

近年、環境汚染に関連した社会問題の急激な増加とともに、環境化学物質に関する分析法の役割が重要視され、微量の金属および非金属元素に対する定量法の確立が大きな意義をもつに至った。これまで筆者らの研究室では光吸収分析法の高感度化という観点から、主として溶媒抽出法などを併用した吸光光度法および原子吸光分析法の基礎および応用研究を行ってきた。また、最近では環境分析および機器分析法の研究開発に際して不可欠な標準試料の重要性に着目し、各種研究機関との協力のもとに植物標準試料の調製およびその評価に関する共同研究を継続している。本稿ではこれまでの研究成果を展望するとともに二、三の新しい知見について考察を試みた。

2. 塩基性染料などを用いる金属元素およびリンの吸光光度定量法

電荷一価の陽イオンである塩基性染料は金属ハロゲン化物の錯陰イオン（例えば SbCl_6^- など）と反応してイオン会合体を生成する。錯イオンの濃度が低い場合には有機溶媒による抽出法と組合せることによって金属元素の微量定量が可能になる。また、第四級アンモニウム塩として知られるゼフィラミンは塩基性染料と同様にイオン会合能力の大きい物質であり、同様な目的に利用できる。これらのイオン会合性試薬を用いる微量元素の定量法を確立した。

2.1 アンチモン、ビスマス、ガリウム、インジウムおよびタリウムの定量

塩基性染料を用いる金属ならびに非金属元素の吸光光度法に関して、進歩総説として紹介した¹⁾。トリフェニルメタンアミノ誘導体（クリスタルバイオレットなど7種）を用いてアンチモン(V)とタリウム(III)の定量が可能である。金属元素の塩酸溶液(pH 1.0)から酢酸イソアミルおよびベンゼンなどの有機溶媒に抽出するとき、両元素の10~30 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を精度よく定量できた^{2,3)}。マラカイグリーン染料を用いるインジウム⁴⁾およびカプリルブルー染料によるガリウムの定量条件⁵⁾を検討した結果、いずれもモル吸光係数が 10^5 オーダーの分析感度が得られ、高感度定量法を開発することができた。

ビスマス(III)およびタリウム(III)のヨウ化物錯イオンを含む溶液にゼフィラミン陽

イオンを加えた際に生成するイオン会合体をジクロロエタンに抽出して、両元素の定量を行った⁶⁾。溶媒抽出を併用したイオン会合体の吸光光度法における定量範囲は10~80 μg （ビスマス）および10~60 μg （タリウム）である。

2.2 リン酸の定量

リン酸とモリブデン酸イオンの縮合によって生ずる12-モリブドリン酸は3価のヘテロポリ酸陰イオンとして、メチレンブルー（陽イオン）とイオン会合体を生成する。この会合体をメチルイソブチルケトン（MIBK）に抽出するリンの定量を試みた。本法による呈色体のモル吸光係数は $4.8 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、微量のシリ（0.8~8 μg ）の定量⁷⁾が可能である。一般にMIBKによるイオン会合体の抽出能には限界があり、また、抽出したイオン会合体と染料自体の吸収曲線は相似であるために過剰の染料を除去する操作が必要となり、定量法の再現性に大きな影響を及ぼす。これらの難点を改良するため、混合抽出溶媒（シクロヘキサノン-MIBK, 1:4）を用いてイオン会合体を水相と有機相の界面に析出させたのち、過剰の染料を洗浄除去する方法を検討した。ゼフィラミンの酸性溶液を加えてイオン会合体を溶解したのち、水相に移行した染料の吸光度からリンを間接定量する改良法⁸⁾を確立した。本法によってモル吸光係数は $2.5 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ まで増大し、定量感度の著しい向上が認められた。

2.3 接触反応系を利用するこん跡量マンガ（II）の定量

接触反応を利用した金属イオンの定量法に関してはこれまでに数多くの報告が見られ、特に最近では吸光分析の分野において注目されている。接触分析法の設計に際して重要なことは最適な感度をもつ指示反応系の選定であり、標記の目的にアントラキノン色素として Acid Blue 45 が最適であることを見いだした。色素の分解速度は炭酸水素イオン溶液中で色素濃度に対して零次であり、色素は反応の律速段階に関与しない。本法によって4~25ng/mlのマンガ（II）を精度よく定量できた⁹⁾。また、Acid Blue 45-過酸化水素の指示反応系を用いて μg 量の金属イオン（ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ）の光度滴定が可能であった¹⁰⁾。

2.4 合金分析への応用

スルホフタレン系染料のザルコシンクレゾールレッドを用いて、水相中での銅錯体の生成および定量条件を検討した¹¹⁾。本法を鉛合金（活字合金およびホワイトメタル）中の銅（0.02~0.8%）の定量へ適用し、満足すべき結果を得た。なお、合金成分の相互分離法として陰イオン交換カラム法が簡便であり、スズ（IV）のクロロ錯イオンに関する溶離挙動の検討にブロモオキシンの吸光光度法¹²⁾が適用できることを知った。

3. フローテーション分離による高感度吸光光度法

環境汚染問題に関連して、有害元素の極微量分析法の重要性がますます高まってきているが、高感度でしかも精度のよい吸光光度法が望まれている。高い感度を持ちながら、試

薬自身が不安定であったり、過剰の試薬が試薬ブランクの吸光度を大きくして精度を悪くするなどの理由で高感度である長所を生かせない分析法が多くみられる。その中で水に難溶性の錯体に対して、適当な有機溶媒を選んで振りまぜると、水相と有機相の界面にその錯体の沈殿が濃縮され、過剰の試薬から分離できるという定量法が研究されている。この難溶性の錯体を両相の界面に濃縮させる操作をフローテーションと呼んでいる¹³⁾。

3.1 塩基性染料-12モリブドリン酸塩のフローテーション分離によるリンの定量

2.2で述べたように、染料としてメチレンブルー (MB) を用い、生成したメチレンブルー-12モリブドリン酸塩をMIBK-シクロヘキサン混合溶媒とのフローテーションによって過剰の試薬から分離した。このイオン会合体はエタノール、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶けるが、第四級アンモニウム塩であるゼフィラミン (Zep) 溶液にも溶けることを見出した。ゼフィラミン溶液を加えると、 $(MB)_3PMo_{12}O_{40}$ は $(Zep)_3 \cdot PMo_{12}O_{40}$ となって有機相に抽出され、 MB^+ は完全に水相に移る。この水相の吸光度を測定することによってリンを間接的に定量した⁸⁾。

著者らはこの方法を他の染料にも応用発展させる目的で、次の4種の染料について実験した。キサンテン染料としてローダミンB (RhB)、トリフェニルメタン染料としてマラカイトグリーン (MG)、アジン染料としてサフラニンO (SO)、ニュートラルレッド (NR) である。実験結果をTable 1に示した。イオン会合体を生成させるときの硝酸濃度は0.7~0.8 Mが最適で、マラカイトグリーンの場合は酸濃度が高くなるにつれて吸光度は低くなるために定量には不適当であった。イオン会合体の組成はTable 1の ϵ_a/ϵ_b の値から、 $(NR_2)_3PMo_{12}O_{40}$ であることが推定できる。 (NR_2) は染料を表わす。感度はローダミンBが最もよく、それぞれの染料においてリンの1.55 μg に対するくりかえしの測定精度は変動係数で1.5~3.0%の範囲におさまり良好であった。共存イオンの影響について調べたところ、ヘテロポリ酸を形成するヒ素 (Ⅲ, Ⅴ), ゲルマニウム (Ⅴ), ケイ素 (Ⅴ), バ

Table 1 Sensitive flotation- spectrophotometric determination of phosphorus(V) based on the formation of dye-12molybdophosphate complex

Dye	Range of HNO_3 concn. (M)	Solvent for ion-associate	Organic Solvent MIBK cyclohexane	λ_{max} (nm)	Molar absorptivity ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)		ϵ_a/ϵ_b
					$\epsilon_a^*, \times 10^4$	$\epsilon_b^{**}, \times 10^4$	
MB	0.7—1.1	Zep	4/1	660	25	8.0	3.1
RhB	0.7—1.1	DMF	1/4	558	32	11	2.9
SO	0.8—1.0	EtOH	1/1	535	16	4.7	3.4
NR	0.5—0.8	Zep	3/2	535	8.2	2.7	3.0
MG	—	DMF	4/1	630	—	15	—

ϵ_a^* : Apparent molar absorptivity of dye-12molybdophosphate complex,

ϵ_b^{**} : Molar absorptivity of dye, MB:Methylene blue, RhB:Rhodamine B, SO:Safranin O, NR:Neutral red, MG:Malachite green, Zep:Zephiramine, DMF:N,N-Dimethylformamide, EtOH:Ethyl alcohol

ナジウム(V)などが共存すると正の誤差を与えた。とくにヒ素(V)の影響が著しい。ヒ素(V)の分離について検討を加えた結果、クロロホルム-1-ブタノール混合溶媒で選択的に抽出分離することによって、リンに対してモル比で約10倍量共存してもリンの定量に影響を与えないことを報告した¹⁴⁾。

3.2 フェニルフルオロン錯体のフローテーション分離による微量ゲルマニウムの定量

ゲルマニウムの吸光光度法としてよく用いられているフェニルフルオロン法は、Fig. 1の曲線3で示されているように、錯体の極大吸収波長付近で試薬の吸収があるために試薬のブランクの吸光度が高くなる。定量精度を高めるためには過剰の試薬を除く必要があった。フローテーション法を適用したところ、Fig. 1の曲線2のように試薬ブランクの吸光度はほとんど無視できる程度におさえることができた。このためにゲルマニウムの検出下限が従来のフェニルフルオロンを用いる吸光光度法に比べ、 $0.5 \mu\text{g}$ から $0.05 \mu\text{g}$ と飛躍的にさがり、極微量の検出が可能になった。また、本法のモル吸光係数は $2.0 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、くりかえしの測定精度は変動係数で2.0%となり、従来の方法(モル吸光係数; $1.6 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 変動係数; 5%)に比べて感度、精度ともに向上した。

本法を石炭フライアッシュ中のゲルマニウムの定量に応用したところ、Table 2 に示すように好結果が得られた。

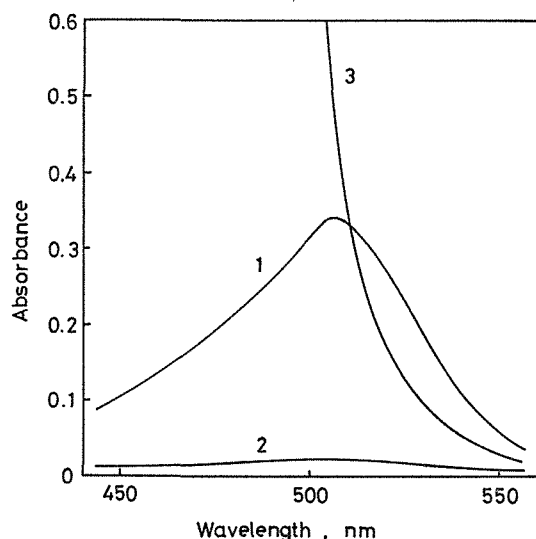


Fig. 1 Absorption spectra of Ge (IV)-phenylfluorone complex
 1 Ge(IV)-phenylfluorone complex in organic solvent:
 Ge taken; $6.9 \mu\text{g}$, 2 Reagent blank,
 3 $8 \times 10^{-3}\%$ phenylfluorone in EtOH, Reference; DMF

Table 2 Determination of germanium in coal fly ash

Coal fly ash		Content, ppm	
NBS	1633	$25.9 \pm 0.7^*$	(n=6)
NBS	1633a	33.5 ± 0.7	(n=5)
Sample	A	17.8, 16.2, 15.5	$\bar{x}=16.5$
"	B	11.4, 10.2, 12.5	$\bar{x}=11.4$
"	C	10.9, 9.1, 11.5	$\bar{x}=10.5$

Sample taken: 0.1 g, \bar{x} : Mean value, n: Number of determination, *: Reference value; 23 ± 4

4 原子吸光分析法による金属元素の定量

原子吸光分析法において溶媒抽出を併用すれば、被定量元素の濃縮効果のほかに溶媒効果が相乗され、定量感度の向上が期待できる。金属イオンとジエチルジチオカルバミン酸イオンとから生成するキレート錯体を可燃性の有機溶媒に抽出し、空気－アセチレンフレイムを用いる原子吸光分析法に適用して、数種の金属元素の定量法を確立した。

4.1 アンチモン、スズ、銅および鉛の定量

キレート試薬としてピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) が最適で、抽出溶媒としては MIBK がよいことを確かめた。これらの金属元素の定量において、水相を用いたときと抽出有機溶媒を用いたときの定量感度を比較して Table 3 に示した。期待通り、定量感度は約 3～8 倍増大した。

Table 3 Comparison of the sensitivities by aqueous phase method with those by organic phase method

Method	Sensitivity (ppm/1%absorption)				
	Sb (III)	Pb (II)	Sn (IV)	Cu (II)	Cr (VI)
Aqueous phase	0.65	0.48	14	0.18	0.88
Organic phase	0.14	0.17	4	0.03	0.11

4.2 クロム (III) およびクロム (VI) の分別定量

クロム (V) による環境汚染の実体を知るために、クロム (III) とクロム (VI) の分別定量法の確立が要求されてきた。クロム (III) を EDTA でマスクすれば、クロム (III) がクロム (VI) に対して 1000 倍量共存してもクロム (VI) を精度よく定量できることを認めた。さらに、クロム (III) を過マンガン酸カリウムで酸化して APDC-MIBK 抽出法で全クロムを求めれば、クロム (III) とクロム (VI) の分別定量が可能となった¹⁵⁾。

4.3 ゲルマニウムおよびタンタルの定量

ヘテロポリモリブデン酸（たとえば、12-モリブドリン酸， $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ）のヘテロ原子とモリブデンの比が12であるから、この酸に含まれるモリブデンを定量すれば、ヘテロ原子を間接定量できるとともに、その定量感度の向上が期待できる。ヘテロ原子としてリンの代りにゲルマニウムおよびタンタルを用いて、ヘテロポリモリブデン酸の生成条件とMIBKによる抽出条件を検討した。この方法により微量のゲルマニウム¹⁶⁾ およびタンタル¹⁷⁾ を直接定量法に比べ、ゲルマニウムが約8倍、タンタルが約50倍の感度で定量できることがわかった。

4.4 実試料への応用

4.4.1 高分子材料中の微量元素の定量

高分子有機物質（テロン、ABS樹脂）中に含まれる微量金属元素の定量を試みた。高分子有機物質の試料溶液の調製に酸素ポンプ法を採用した。燃研式断熱熱量計の付属品の酸素ポンプ筒に一定量の固体試料をとり、一定圧の酸素を導入してから、ポンプ内の電極に数秒間電流を通じて燃焼させ、塩酸酸性溶液として調製した。この方法により「テロン」の試料溶液を調製し、APDC-MIBK抽出法によりアンチモンを定量した。その含量は0.01%であった¹⁸⁾。また、ABS樹脂の試料溶液をこの方法により調製し、金属成分（ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウム）の含量を常法により求めた。国内3社の製品について、上述の元素の含量を比較してみた。ナトリウムとカリウムの含量はほとんど同一値を示すのに対して、カルシウム含量は製品により著しく異なることを知った¹⁹⁾。

4.4.2 合金中の金属元素の定量

著者らは先に陰イオン交換樹脂を用いて、金属元素のクロロ錯イオンの塩酸による分離条件を検討し、洋白板²⁰⁾、ベリリウム銅²¹⁾ およびホワイトメタル²²⁾ のキレート滴定法による分析法を報告している。

スズ-鉛合金であるホワイトメタルおよび活字合金中のアンチモン、スズ、銅および鉛をAPDC-MIBK抽出法を併用する原子吸光分析法によって定量したところ、定量精度はJIS法に遜色なく、迅速分析法として利用できることがわかった^{23,24)}。

4.4.3 石炭および石炭フライアッシュの分析

石油の代替エネルギーとして石炭の利用が再び注目をあびてきたが、利用拡大とともに環境中に排出される石炭および石炭フライアッシュ中の汚染物質の挙動が問題となる。そこで、環境に対する管理を行うための基礎的計測法として、迅速かつ簡便な試料の分解法を検討し、原子吸光分析法による微量元素の定量法を確立した。その結果、石炭とそのフライアッシュ中の含量を比較することによって、各元素の存在分布を調べるための有用な基礎的データが得られた。

石炭フライアッシュ標準試料（NBS 1633a）を用いて、硫酸水素カリウム融解法²⁵⁾、

密閉型テフロン製分解容器²⁶⁾ 中での種々の酸を用いた分解法について検討した。その結果、密閉型テフロン製分解容器を用いる王水-フッ化水素酸-ホウ酸添加法²⁷⁾ を採用した。クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛および鉛の7元素の定量結果を Table 4 に示した。また、石炭は粉碎して粉末試料とし、白金るつぼ中で燃焼させたあと、石炭フライアッシュと同様に処理した。各種石炭試料の灰分とマンガンの含量を Table 5 に示した。石炭および石炭フライアッシュの標準試料の定量値は保証値と一致し、本法の試料の分解、処理方法は適切であることが認められた。石炭試料中の灰分と金属成分の含量の間には、Fig. 2 に示すように正の相関がみられ、特に、銅、亜鉛および鉛はきわめて良好な相関を示した。また、石炭とそのフライアッシュ中の各元素の含量を比較した。Fig. 3 に示すように、マンガン、コバルト、銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛の6元素については、ほぼ同一直線上に乗り、よい相関が得られた。したがって、6元素に関して、石炭の灰分と二、三の元素のフライアッシュ中の含量を知っていれば、そのフライアッシュ中の他の元素の含量の予想に利用できることがわかった。現在、さらに詳細な実験を継続中である。

Table 4 Analytical values for coal fly ash (NBS 1633a)

Element	Content, ppm	
	This work ^a	Certified value
Cr	195,196	196 ± 6
Mn	196 ± 3	(190) ^b
Co	42.6 ± 3.1	(46) ^b
Ni	130 ± 7	127 ± 4
Cu	118 ± 2	118 ± 3
Zn	232 ± 8	220 ± 10
Pb	78.3 ± 4.4	72.4 ± 0.4

a) Four determinations.

b) Reference value.

Table 5 Analytical values for various coals

Coal	Ash, %	Concentration of Mn, ppm ^a
NBS 1632a	21.6	29.0 ^b
Coal A	21.2	68.8
" B	6.8	86.9
" C	15.7	75.4

a) Mean of two determinations.

b) Certified value is 28 ± 2.

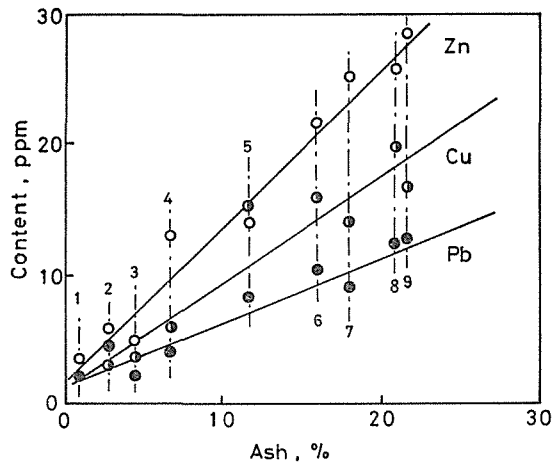


Fig. 2 Relationship between ash and metal contents in coals
 -●- Pb, -○- Cu, -○- Zn, Coal 1 Yalloun, 2 Minami-
 oyubari, 3 NBS 1635, 4 Coal A, 5 Taiheiyo, 6 Coal B,
 7 Coal C, 8 Miike, 9 NBS 1632a

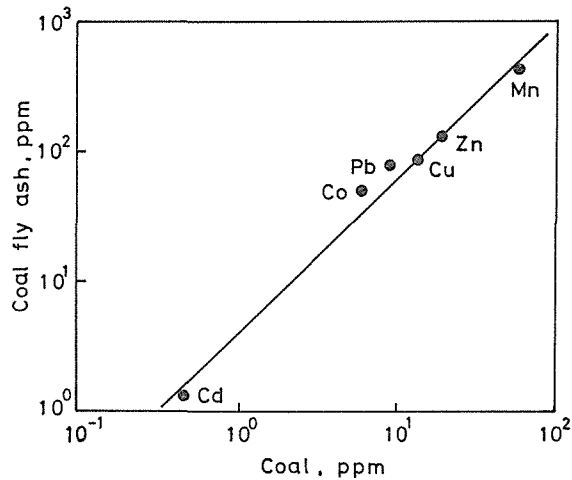


Fig. 3 Elementary compositions of coal and coal fly ash
 Sample : Coal fly ash B
 The results are plotted on a log scale.

5. 植物標準試料の調製とその評価——ササおよびカンボク——

近年、生体および環境試料の微量成分について精度の高い定量が要求されており、これらの要求にこたえるために各種の標準照合物質 (Standard Reference Material) の調製が試みられてきた。松尾は文部省特定研究“環境分析における標準物質と分析値の精度”に参加し、植物試料 (ササおよびカンボク) の調製を担当してきた。その成果の一部はすでに報告²⁸⁾したが、試料調製法および非金属元素含量に関する分析データについて報告する。

5.1 粉末試料の調製法

米沢市天元台で採取したササ (*Sasa Kurilensis*) および市内のカンボク (*Viburnum Opulus* L.) を室温で風乾し、粉碎処理 (60メッシュ以下) したのち、ポリエチレン袋に包装した試料をシリカゲルのデシケーター中で保存した。なお、試料は 1977 年以降から定期的 (6 月および 10 月) に採取しており、現在も継続中である。使用に際しては 85°C で 4 時間乾燥した試料を基準重量とした。

5.2 非金属成分元素の定量結果

標記試料中に含まれる金属元素の共同分析値 (大学研究機関数: 20) は既報²⁸⁾ のとおりである。これに比べて検討が立後れている非金属元素の分析結果を灰分の測定値とともに Table 6 に示した。なお、試料の分解に際しては乾式法 (500°C, 24 時間) および湿式法 (硝酸-30% 過酸化水素処理) を併用し、不溶性残さはミリポアろ紙でろ別したのち分析に供した。

Table 6 Analytical values for SASA

Sample	Ash, %	Content, mg/g		
		P	Cl	S
A (77-I)	10.5	1.1	1.6	1.4
B (77-II)	9.8	1.6	1.5	1.4
C (78-I)	11.0	1.0	1.4	0.9
D (78-II)	9.6	1.5	2.0	0.9

Analytical techniques used for elements

P: Spectrophotometry, Cl: Potentiometry (ion-selective electrode), S: Gravimetry

植物試料中のホウ素は最も定量が困難な元素の一つであり、再現性のある定量法の確立が望まれている。当研究室においても種々の吸光光度法について検討を行ったが、2,4-ジニトロ-1,8-ナフタレンジオールとブリリアントグリーンを用いる抽出吸光光度法²⁹⁾ が最適であることを知った。微量ホウ素の分離法としてメタノール蒸留法を採用し、湿式分解したササおよびカンボク (採取時期: 1980 年) へ適用した。その結果、ホウ素含量としてそれぞれ 3.8 ppm (変動係数 6.2%) および 29.4 ppm (変動係数 3.0%) の値を得た。

6. 結 言

光吸収分析法に関する研究成果の概要について論述した。工業分析における吸光光度法および原子吸光分析法の役割は測定技術の簡便さおよび装置の経済性などの点から今後ますます増大するものと期待される。本研究では吸光分析法の高感度化に際して要求される新しい型の化学反応系を開発し、塩基性染料による三元錯体の生成、接触作用を利用した反応速度分析、液-液界面での選択的なフローテーション分離技術などを併用する金属

および非金属元素の定量法を確立した。一方、分析データの高精度化にともない、分析結果の正確さに関する評価法として相互検定の重要性が指摘され、系統的な研究が行われてきた。相互検定に不可欠な標準照合物質の調製および配布は分析化学者に課せられた任務の一つであり、他の研究機関との比較実験による測定結果の評価は分析化学の進歩に大きく寄与するものと考ええる。

引用文献

- 1) 松尾力, 分析化学, **21**, 671 (1972).
- 2) 松尾力, 畔柳靖夫, 目黒真作, 分析化学, **12**, 515 (1963).
- 3) 松尾力, 船田俊祐, 分析化学, **12**, 521, (1963).
- 4) 松尾力, 船田俊祐, 小出博行, 鈴木幹夫, 分析化学 **13**, 763 (1964).
- 5) T.Matsuo, S.Funada and M.Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **38**, 326 (1965).
- 6) 松尾力, 志田惇一, 佐々木俊次, 分析化学, **16**, 546 (1967).
- 7) T. Matsuo, J. Shida, W. Kurihara, Anal. Chim. Acta, **91**, 385 (1977).
- 8) J. Shida, T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Jpn, **53**, 2868 (1980).
- 9) S. Abe, K. Takahashi, T. Matsuo, Anal. Chim. Acta, **80**, 135 (1975).
- 10) 阿部重喜, 中村信雄, 松尾力, 分析化学, **30**, 809 (1981).
- 11) 松尾力, 志田惇一, 佐藤伸, 分析化学, **20**, 693 (1971).
- 12) 松尾力, 船山和子, 日本化学雑誌, **86**, 1340 (1965).
- 13) A. Golkowska, Chem. Anal. (Warsaw), **15**, 57 (1970). [Chem. Abstr. **73**, 10419q (1970).]
- 14) J. Shida, S. Kakizaki, Y. Hozumi, A. Itoh and T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 印刷中.
- 15) 松尾力, 志田惇一, 安彦政信, 今野和久, 分析化学, **24**, 723 (1975).
- 16) 松尾力, 志田惇一, 工藤精一, 分析化学, **22**, 1009 (1973).
- 17) T.Matsuo, J.Shida and S.Kudo, Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 3595 (1973).
- 18) 松尾力, 志田惇一, 伊藤晴康, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **15**, 319 (1969).
- 19) 松尾力, 志田惇一, 元木正隆, 分析化学, **18**, 521 (1969).
- 20) 松尾力, 船田俊祐, 篠崎晶夫, 工業化学雑誌, **68**, 1999 (1965).
- 21) 松尾力, 船田俊祐, 原英樹, 工業化学雑誌, **68**, 2000 (1965).
- 22) 松尾力, 半沢康夫, 山形大学紀要（工学）, **13**, 27 (1974).
- 23) 松尾力, 志田惇一, 中村長平, 分析化学, **20**, 697 (1971).
- 24) 松尾力, 志田惇一, 伊藤晴康, 中村長平, 鈴木進, 山形大学紀要（工学） **12**, 13 (1972).
- 25) H.Imura and N.Suzuki, Talanta, **28**, 73 (1980).
- 26) T.Uchida and C.Iida, Anal. Chim. Acta, **113**, 361 (1980).
- 27) R.A.Nadkarni, Anal. Chem. **52**, 929 (1980).
- 28) T.Matsuo, Special Project Research on Detection and Control of Environmental Pollution, vol. 1, 172 (1979).
- 29) K.Kuwada, S.Motomizu and K.Tōei, Anal. Chem., **50**, 1788 (1978).

Trace Element Analysis by Absorption Spectrophotometry and its Application to Environmental Standard Reference Materials

Tsutomu MATSUO, Shigeki ABE, Junichi SHIDA
and Shunsuke FUNATA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Recent advance in our laboratory is reviewed and some new analytical data are presented. Spectrophotometric and atomic absorption spectrophotometric methods——mainly based on extraction separation schemes——are developed for the determination of minor and trace elements. In the spectrophotometric determination of metal ions, our research interest is directed to the use of color-forming basic dyes, i. e. triphenylmethane dyes. These dyes form ion associates with anionic complexes of metal ions (halide complexes of Sb(V), Ga(III), In(III) and Tl(III)) and much higher sensitivity is attained in the ternary system. A unique example is the spectrophotometric method for phosphate, in which heteropoly acid anions are determined as ion associates with methylene blue. Two highly sensitive spectrophotometric procedures have been developed; catalytic determination of Mn(II) and flotation-spectrophotometric determination of P(V) and Ge(IV). The principle and advantage of the flotation method is discussed and its analytical potentiality is shown. The analytical sensitivities in atomic absorption spectrophotometry are improved by preconcentrating the particular elements into organic solvent before their determination. Typical examples are as follows; determination of Sb, Sn, Cu and Pb (pyrrolidine dithiocarbamate-methyl isobutyl ketone (MIBK) extraction), simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) (diethyl dithiocarbamate-MIBK) and indirect determination of Ge (IV) and Ta(V) (heteropoly acid complex-MIBK). The extraction-atomic absorption spectrophotometric methods have successfully been applied to the analysis of alloy, polymer, coal and coal fly ash.

In connection with environmental problems, the need for botanical materials for use in laboratory intercomparison study has prompted us to prepare and evaluate standard reference materials. Two botanical samples, "KANBOKU (*Viburnum Opulus* L.)" and "Chishima SASA (*Sasa Kurilensis*)" are selected and their versatility is investigated. Sample preparation procedures are outlined and analytical results for non-metallic elements (P, Cl, S and B) are shown.